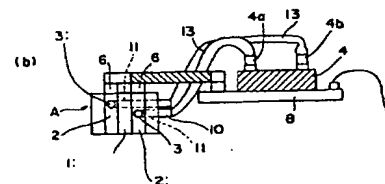
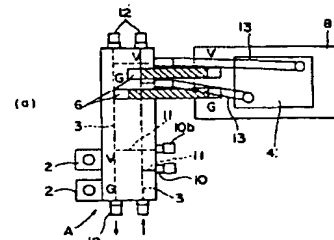


(54) STRUCTURE OF POWER SUPPLY BUS BAR

- (11) 5-325644 (A) (43) 10.12.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-125154 (22) 18.5.1992
 (71) FUJITSU LTD (72) HIROAKI NOBE
 (51) Int. Cl.⁵. H01B5/00, H05K7/20

PURPOSE: To increase the mounting efficiency by drilling a through-hole in the lengthwise direction at the central part of a conductive block, and using it as a cooling water passage for a water-cooling module.

CONSTITUTION: A power supply bus bar A is formed by laminating two pieces of conductive blocks 2, 2 corresponding to the ground and the power supply through an insulator 1. A through-hole 3 is drilled in the lengthwise direction in the central part of each block 2 and at the same time a hose clamp member 10 is fixed in a proper position. Also, a water-cooling module 4 for cooling a heater element mounted on the surface thereof is installed in a printed board 8, and a cooling element of a bellows and the like is arranged therein. Also an inlet 4a for cooling water and an exhaust port 4b are provided and connected to the hollow pipe 10b of the hose clamp member 10 fixed on each block 2 through a hose 13, so that since a water-cooling passage can be constituted by using the hole 3, it is unnecessary to separately arrange a water passage constructing member and therefore a mounting space can be reduced.



(54) TRANSPARENT CONDUCTING FILM

- (11) 5-325645 (A) (43) 10.12.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-85775 (22) 7.4.1992
 (71) OJI KAKO K.K. (72) YUMI SATO(1)
 (51) Int. Cl.⁵. H01B5/14, B32B7/02, B32B9/04, B32B15/08, B32B27/08, C08J7/04, H05B33/28

PURPOSE: To improve the adhesion between an electroluminescence element and a luminescence body layer and prevent the blackening of the luminescence body layer.

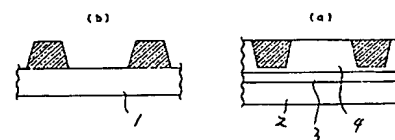
CONSTITUTION: A metal and/or metal oxide transparent thin film is formed as a conducting layer by the ion plating method on at least one face of a transparent polymer film serving as a base material. A high-dielectric constant polymer resin layer containing the fine powder of metal palladium, palladium alloy or palladium compound is provided on its surface.

(54) TRANSPARENT CONDUCTING SUBSTRATE AND ITS MANUFACTURE

- (11) 5-325646 (A) (43) 10.12.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 5-32253 (22) 22.2.1993 (33) JP (31) 92p.41275 (32) 27.2.1992
 (71) SUMITOMO METAL MINING CO LTD(1) (72) MASAYA YUKINOBU(2)
 (51) Int. Cl.⁵. H01B5/14, C04B41/87, G02F1/1343, H01B5/00, H01B13/00, H05B33/28

PURPOSE: To manufacture a transparent conducting substrate having low surface resistance and excellent in optical characteristics.

CONSTITUTION: A transparent conducting substrate is constituted of a substrate member transmitting visible light, a transparent overcoat layer formed on the substrate member, and a transparent conducting film formed on the overcoat layer and containing conducting ultra-fine grains. Transparent conducting ink is printed or coated and hardened on a base material to form an overcoat layer, it is stuck to the substrate member with an adhesive, then the base material is peeled off to manufacture the transparent conducting substrate.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-325646

(43)公開日 平成5年(1993)12月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 5/14	A			
C 0 4 B 41/87	C			
G 0 2 F 1/1343		9018-2K		
H 0 1 B 5/00	F			
13/00	5 0 3 B	7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数14(全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-32253

(22)出願日 平成5年(1993)2月22日

(31)優先権主張番号 特願平4-41275

(32)優先日 平4(1992)2月27日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(71)出願人 000221959

東北化工株式会社

東京都品川区西五反田7丁目9番4号

(72)発明者 行延 雅也

愛媛県新居浜市王子町1-7

(72)発明者 川田 宗一

愛媛県新居浜市王子町1-7

(72)発明者 筑井 泰夫

栃木県那須郡南那須町田野倉17

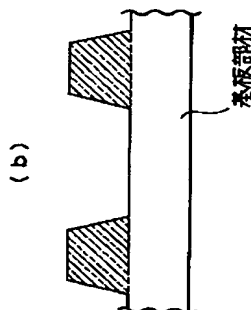
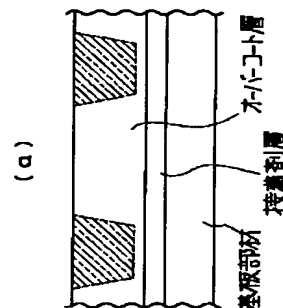
(74)代理人 弁理士 篠原 泰司

(54)【発明の名称】 透明導電性基板及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 表面抵抗が低く且つ光学特性の優れた透明導電性基板とその製造方法を提供すること。

【構成】 本透明導電性基板は、可視光線を透過する基板部材と、基板部材上に形成された透明なオーバーコート層と、オーバーコート層上に形成された導電性の超微粒子を含む透明導電膜とから成る。この透明導電性基板は、基材上に透明導電インクを印刷又は塗布して硬化させた後オーバーコート層を形成させたものを接着剤で基板部材に貼り合わせ、基材を剥離することにより製造される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 可視光線を透過する基板部材と、該基板部材上に形成された透明なオーバーコート層と、該オーバーコート層上に形成された導電性の超微粒子を含む透明導電膜とを有する透明導電性基板。

【請求項2】 導電性の超微粒子は粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下のインジウム-錫酸化物であり、透明導電膜の比抵抗は $0.05\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である請求項1に記載の透明導電性基板。

【請求項3】 導電性の超微粒子は粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下のインジウム-錫酸化物であり、透明導電膜の光透過率は70%以上で表面抵抗は $200\Omega/\square$ 以下である請求項1に記載の透明導電性基板。

【請求項4】 基材上に透明導電インクを印刷又は塗布して乾燥することにより透明導電膜を形成するか或いは乾燥後これに紫外線を照射するか又はこれを焼成し透明導電膜を形成した後、該透明導電膜上にオーバーコート液を塗布することによりオーバーコート層を形成せしめ、次に上記オーバーコート液又は接着剤により上記オーバーコート層を可視光線を透過する基板部材に対面させた状態で上記基材と該基板部材とを貼り合わせた後上記オーバーコート層及び／又は接着剤を硬化せしめ、硬化後上記基材を剥離することにより上記基板部材上に上記オーバーコート層と透明導電膜を転写するようにした透明導電性基板の製造方法。

【請求項5】 基材上に一次コーティング層を形成した後、該一次コーティング層上に透明導電インクを印刷又は塗布して乾燥し、その後、焼成することにより透明導電膜を形成した後、該透明導電膜上にオーバーコート液を塗布することによりオーバーコート層を形成せしめ、次に上記オーバーコート液又は接着剤により上記オーバーコート層を可視光線が透過する基板部材に対面させた状態で上記基材と該基板部材とを貼り合わせた後、上記オーバーコート層及び／又は接着剤を硬化せしめ、硬化後、上記基材を剥離することにより、上記基板部材上に上記オーバーコート層と透明導電膜を転写するようにした透明導電性基板の製造方法。

【請求項6】 一次コーティング層が透明導電インクを塗布するか、又は塗布後に不活性ガス雰囲気中で熱処理して $0.5\mu\text{m}$ 以下の厚さに形成される請求項5に記載の透明導電性基板の製造方法。

【請求項7】 一次コーティング層が樹脂と溶剤から成る塗布液を塗布するか、又は該塗布液の塗布後に不活性ガス雰囲気中で熱処理して $0.2\mu\text{m}$ 以下の厚さに形成される請求項5に記載の透明導電性基板の製造方法。

【請求項8】 基材として、プラスチックフィルム、プラスチックロール、硝子板、セラミック板、金属板又は金属ロールを用いる請求項4乃至7の何れかに記載の製造方法。

【請求項9】 基板部材として、ポリエステル又はポリ

エーテルサルフォンのフィルム又は硝子を用いる請求項4乃至7の何れかに記載の製造方法。

【請求項10】 透明導電インクとして、酸化物系超微粉を溶剤に分散させて用いる請求項4乃至7の何れかに記載の製造方法。

【請求項11】 透明導電インクとして、酸化物系超微粉と熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又は紫外線硬化性樹脂とを溶剤に分散させて用いる請求項4乃至7の何れかに記載の製造方法。

10 【請求項12】 酸化物系超微粉として、インジウム-錫酸化物又は錫-アンチモン酸化物の超微粉が用いられる請求項10又は11に記載の製造方法。

【請求項13】 オーバーコート液及び接着剤として、紫外線硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂を用いる請求項4乃至7の何れかに記載の製造方法。

【請求項14】 焼成が、まず大気中 $300^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、次に不活性ガス雰囲気中 $300^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ で行われるようにした請求項4乃至7の何れかに記載の製造方法。

20 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、タッチパネル、液晶装置又はエレクトロルミネセント表示素子等における透明電極等として用いられる透明導電性基板とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に透明導電膜は、インジウム-錫酸化物(ITO)や錫-アンチモン酸化物(ATO)等の酸化物をスパッター法やCVD法によりガラス又はプラスチックフィルム上に成膜して得られるが、これらの方法は高価な装置を必要とし、生産性が低いため安価に得ることは困難であり、又大面積の膜を得るのに適していない。

【0003】そこで、従来これらの問題を解決するために、導電性の超微粉を含む透明導電インクを基材に印刷し硬化させて透明導電回路を形成する方法が用いられて来た。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、この透明導電インクは、導電性超微粉をファイラーとし、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又は紫外線硬化性樹脂等の樹脂をバインダーとし、その他に溶剤及び少量の分散剤等の添加剤を含んでいる。そして、この透明導電インクをガラスやプラスチックフィルム上に印刷した後硬化(乾燥硬化、熱硬化、紫外線硬化)させると、ファイラーとしての導電性超微粉がバインダーとしての樹脂により相互に接触した状態で固定されて、導電性塗膜となる。従って、バインダーとして用いられる樹脂の量が多過ぎると、ファイラー粒子間に樹脂が介在して粒子同志の接触を妨害するため、塗膜の表面抵抗が増大する。一方、樹脂の量が少な

いと、ファイラー粒子の接触は良好で塗膜の表面抵抗は低下するが、粒子間に空隙が生じ、この空隙が光の散乱因子となって塗膜の光学特性である光の透過率が低下し、塗膜のヘーズ値（くもりの度合）が増加すると同時に膜強度や密着力が低下する。従って、バインダーとして用いる樹脂量には最適値が存在するが、例えば、抵抗を重視すれば塗膜のヘーズ値が増大して光学的には不十分な膜となり、従来の印刷法では、塗膜の表面抵抗と光学特性の双方を共に満足させることは不可能であった。

【0005】又、ITO超微粒子を含むインクをガラス等の基板に塗布した後500℃以上の高温で焼成することにより透明導電膜を形成する方法も知られているが、この方法では、高温でITO超微粒子同志が緩やかに焼結するために、常温で行う上記印刷法に較べて膜の表面抵抗は著しく低下するが、基板部材としてポリエステル等のプラスチックフィルムを用いることはできず、又ITO超微粒子間に空隙が残るため透明導電膜の光学特性については印刷法と同様に問題があった。

【0006】本発明は、従来の技術の有するこのような問題点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、表面抵抗が低く且つ光学特性の優れた透明導電性基板及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明による透明導電性基板は、可視光線を透過する基板部材と、基板部材上に形成された透明なオーバーコート層と、このオーバーコート層上に形成された導電性の超微粒子を含む透明導電膜とを備えている。導電性の微粒子は好ましくは粒径が0.1μm以下のインジウム-錫酸化物であり、透明導電膜の比抵抗は0.05Ω・cm以下であるか、又は光透過率は70%以上で表面抵抗は200Ω/□以下である。

【0008】又、本発明によれば、この透明導電性基板は、基材上に透明導電インクを印刷又は塗布して乾燥することにより透明導電膜を形成するか或いは乾燥後これに紫外線を照射するか又はこれを焼成し透明導電膜を形成した後、この導電膜上にオーバーコート液を塗布することによりオーバーコート層を形成せしめ、次に上記オーバーコート液又は接着剤により上記オーバーコート層を可視光線を透過する基板部材に対面させた状態で上記基材と基板部材とを貼り合わせた後上記オーバーコート層及び／又は接着剤を硬化せしめ、硬化後上記基材を剥離することにより基板部材上に上記オーバーコート層と透明導電膜を転写させて、製造される。

【0009】更に本発明によれば、この透明導電性基板は、基材上に樹脂又は不活性ガス中で熱処理された樹脂から成る厚さ0.2μm以下か、又は導電性酸化物超微粉を含む厚さ0.5μm以下の一次コーティング層を形成した後、この一次コーティング層上に透明導電インク

を印刷又は塗布して乾燥した後、焼成することにより透明導電膜を形成した後、この透明導電膜上にオーバーコート液を塗布することによりオーバーコート層を形成せしめ、次にこのオーバーコート液又は接着剤により上記オーバーコート層を可視光線が透過する基板部材に対面させた状態で基材と基板部材とを貼り合わせた後、オーバーコート層及び／又は接着剤を硬化せしめ、硬化後、上記基材を剥離することにより基板部材上に上記オーバーコート層と透明導電膜を転写させて、製造される。

10 【0010】本発明によれば、基材としてプラスチックフィルム、プラスチックロール、ゴムフィルム、ゴムロール、セラミック板、金属板又は金属ロール等が用いられ、基板部材としてポリエステル又はポリエーテルサルフォン等のプラスチックフィルム、硝子等が用いられ、透明導電インクとしてインジウム-錫酸化物又は錫-アンチモン酸化物等の酸化物系の超微粉を溶剤に分散させるか或いはこれに更に熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又は紫外線硬化性樹脂を加えて分散させて用いられ、オーバーコート液又は接着剤として紫外線硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂が用いられ、焼成は先づ大気中300～800℃で次に不活性ガス中300～800℃で行われる。

【0011】

【作用】基材の面の平滑度は、本発明によって得られる透明導電膜の表面の平滑度となる。従って、好ましくは基材には平滑な面を有する硝子、セラミック、ポリイミド等の耐熱性プラスチック、金属等が用いられる。従来の印刷法では、印刷は2～5μmの膜厚を以て行われるため印刷部分と基材との間には2～5μmの凹凸が生じるが、本発明方法では、平滑な基材を用いることで上記凹凸を0.2μm以下に抑えることができる。基材の形状は、平面でも曲面でもよく、例えばフィルム状、板状、ロール状等が用いられる。

【0012】基材上及び一次コーティング層上への透明導電インクの印刷には、スクリーン印刷法、グラビア印刷法等が用いられ、基材上への透明導電インクの塗布には、ワイヤーバーコーティング法、ドクターブレードコーティング法、ロールコーティング法等が用いられる。

【0013】透明導電インクは、ファイラーとしての粒径0.1μm以下のITO等の導電性超微粉と、バインダーとしての熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂と、溶剤と、分散剤等の添加剤とから成り、印刷又は塗布後は乾燥、熱又は紫外線により硬化される。透明導電インクでは、表面抵抗を小さくするためにファイラーを多量に入れる。このため、印刷又は塗布された導電膜はポーラスになる傾向があり、そのため導電膜中の空隙が光の散乱源となり、膜の光学特性を劣化させる。

【0014】例えば、ファイラーとしてITO超微粉を用いる場合は、ITO超微粉を溶剤又はインクの粘度調節のためにアクリル等の樹脂を溶解した溶剤に分散させて透明導電インクとする。基材上にこの導電インクを印刷

又は塗布し乾燥した後、大気中で約400℃に加熱してインク中の樹脂及び少量残留している溶剤を酸化燃焼させる。更にこれを不活性ガス雰囲気中400℃～500℃で加熱し、ITO微粒子間の焼結を進めると同時にITOに酸素欠損を導入して、膜の低抵抗化を行う。透明導電膜の膜特性はITO膜の厚さにより決まるが、例えば、400℃の焼成では約1μm膜厚で約100Ω/□程度の抵抗値の膜が得られる。このようにして、例えばポリイミドフィルム上に低抵抗のITO透明導電膜を形成することができるが、ポリイミドは褐色であり、又形成されたITO膜も粒子間に空隙が存在して光を散乱させるため、膜の光学特性にも問題があり、このままでは透明導電膜として用いることはできない。

【0015】一次コーティング層を形成するインクは、フィラーとしての粒径0.1μm以下のITO等の導電性酸化物超微粉と、バインダーとしてのアクリル樹脂等の熱可塑性樹脂と、溶剤及び分散剤等の添加剤とから成る液、又はアクリル樹脂等の熱可塑性樹脂を溶剤等に溶解した液である。透明導電インクは、一次コーティング層を形成するインクと同様の構成でもよいし、バインダーとしての樹脂を用いない導電性超微粉と溶剤及び分散剤等からなるインクであってもよい。

【0016】一次コーティング層を基材上に形成する理由は、一次コーティング層を形成することなく、本発明の製造工程に従って透明導電膜を作成しようとする、最後の転写工程で、転写がうまく行われなからである。その原因は、500℃を超える高温の焼成では基材と透明導電膜中の酸化物粒子との間に焼結が進み、基材と透明導電膜との界面の密着力が強くなるからと推測される。そこで一次コーティング層を設ければ、基材と透明導電膜との界面の密着力を弱めることができる。

【0017】一次コーティング層を形成するインクでは、インク中の樹脂が少ないと、つまり導電性酸化物超微粉が多いと、基材と一次コーティング層が強く密着する。したがって、インク中の樹脂の割合を多目にする事で、基材と一次コーティング層との界面での酸化物粒子の密度を、低下させることが必要である。一次コーティング層中の樹脂は、最終的には酸化除去されるので、多少多くても抵抗に影響を与えない。一方、一次コーティング層は、酸化物粒子が粗に詰まっているので、光学的にはよくない。そのため、一次コーティング層の膜厚は、0.5μm以下が好ましい。

【0018】又、一次コーティング層を形成する塗布液では、形成された一次コーティング層は最終的に完全に消失するため、膜厚を0.2μm以下にする必要がある。その膜厚が0.2μmを超えると、透明導電膜は基材に密着せず総て剥離してしまう。

【0019】また、一次コーティング層上へ透明導電膜を印刷又は塗布するため、一次コーティング層の樹脂は、透明導電膜用の透明導電インクの溶剤に対し、溶解

しないものを用いるか、又は不活性ガス雰囲気下の熱処理で樹脂を炭素化して、耐溶剤性を持たせる必要がある。上述のように、一次コーティング層を形成するインクは、樹脂を多目に入れるが、それに対し透明導電膜用の透明導電インクでは、表面抵抗を小さくするためにフィラーを多量に入れる。このため、印刷又は塗布により形成された透明導電膜は、ポーラスになる傾向があり、導電膜中の空隙が光の散乱因子となって、透明導電膜の光学特性を劣化させる。

10 【0020】例えば、フィラーとしてITO超微粉を用いる場合は、ITO超微粉をアクリル等の樹脂を溶解した溶剤に分散させて、一次コーティング層を形成するインクとしたものを、基材上に印刷又は塗布してから乾燥させ、膜厚が0.5μm以下の一次コーティング層とする。アクリル系の樹脂を用いた場合であれば、耐溶剤性が低いため、この一次コーティング層を窒素雰囲気中400℃で焼成し、樹脂を炭化して耐溶剤性を持たせた後、その上に透明導電膜用の透明導電インクを印刷又は塗布し乾燥する。その後大気中で300℃以上に加熱して、一次コーティング層中及び透明導電膜中の樹脂及び少量残留している溶剤を、酸化燃焼させる。更に、これを不活性ガス雰囲気中300℃以上で加熱し、ITO微粒子間の焼結を進めると同時にITOに酸素欠損を導入して、膜の低抵抗化を行う。透明導電膜の膜特性は、焼成温度、ITO膜の厚さにより決まるが、例えば、550℃の焼成では約2μm膜厚で約50Ω/□程度の抵抗値の膜が得られる。このようにして、例えば、ガラスやポリイミドフィルム上に低抵抗のITO透明導電膜を形成することができるが、形成されたITO膜には依然として粒子間に空隙が存在して光を散乱させるため、膜の光学特性にも問題があり、このままでは透明導電膜として用いることはできない。

【0021】そこで、基材上に透明導電インクを印刷又は塗布するか、又は基材上に上記インクと透明導電インクを用いて一次コーティング層と透明導電膜を形成して焼成した後、その上から樹脂と溶剤から成るオーバーコート液でオーバーコートすると、膜中の空隙はオーバーコート液中の樹脂で埋められて光の散乱が防止され、膜の光学特性が著しく改善される。例えば、このオーバーコートにより光の透過率が、78%～81%程度から80%～83%程度まで増加し、ヘーズ値は5%～10%のものが5%～2%程度まで低下する。オーバーコート液には熱硬化性樹脂又は紫外線硬化樹脂を用いるが、膜によく浸透して膜中の空隙を埋めるように、樹脂に溶剤を混ぜてオーバーコート液の粘度を低下させることが好ましい。

【0022】このように、オーバーコートにより透明導電膜の光学特性は著しく改善されるが、逆にその表面抵抗は犠牲になるため、次に述べる転写法によりその問題を解決した。バインダー用樹脂として熱可塑性樹脂を用

いる場合は、基材上に印刷又は塗布されオーバーコートされた透明導電膜を、オーバーコート液及び／又は接着剤で基板部材と貼り合わせた後、オーバーコート層、接着剤層を硬化させる。接着剤には熱硬化性樹脂又は紫外線硬化性樹脂を用い、基板部材は可視光線を透過するポリエステル（PET）、ポリエーテルサルフォン（PES）等のプラスチックや硝子等を用いる。透明導電インクのバインダーとして用いる樹脂として熱硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂を用いた場合には、オーバーコート液の溶剤によるバインダー樹脂の溶解がないので、オーバーコート層を厚くすることで接着剤層の塗布を省略することができる。

【0023】基材と基板部材との貼り合わせは、基材のオーバーコート層上又は基板部材上に接着剤又はオーバーコート液を塗布した後スチールロール又はゴムロール等で1～3Kg f/cm程度の線圧力を掛けながら行う。基材と基板部材を貼り合わせた後の接着剤層及びオーバーコート層の硬化は、熱硬化性樹脂を用いた場合は加熱により行うが、紫外線硬化樹脂を用いた場合には基材又は基板部材側から紫外線照射を行うため、基材又は基板部材の何れか一方は紫外線を透過する材質のものでなければならない。以上は、オーバーコート層と接着剤を一緒に硬化させる場合であるが、これらを別々に硬化させることもできることは勿論である。即ち、オーバーコート層を硬化させた後接着剤を用いて貼り合わせ、その接着剤を硬化させる方法である。このようにして、基材と基板部材を貼り合わせ硬化させた後、基材を剥離すると透明導電膜は基板部材上へ転写される。この時基材が中間にあるオーバーコート層に基板部材よりも強力に密着していると、基材剥離の際にオーバーコート層の一部又は全部が基材上に残り転写が完全に行われないので、基板部材がプラスチックの場合にはコロナ放電処理、プライマー処理、短波長紫外線照射処理等を行い、基板部材とオーバーコート層との密着力向上処理を行うことが望ましい。基板部材としてガラスを用いる場合も同様にシリコンカップリング処理等の密着力向上処理を行うことが好ましい。基板部材とオーバーコート層との密着力向上処理を行う代りに、基板部材とオーバーコート層が強力に接着するような接着剤を用いることもできる。例えば、基板部材としてガラスを用い、接着剤に紫外線硬化性樹脂を用いる場合、接着剤にシリコン系のモノマーを少量添加することによりガラスとの密着力を向上させることができる。

【0024】基板部材に転写された透明導電膜は、オーバーコートによりその光学特性が著しく改善され、又転写により導電性超微粒子の導電面が表面に表われるため膜の表面抵抗も転写前と変わらない。かくして、光学特性と抵抗特性の双方を満足する透明導電膜が得られる。

【0025】

【実施例】

実施例1

ファイラーとして粒径0.03μmのITO超微粉を、バインダーとして熱可塑性樹脂を用いた透明導電インク

- (東北化工(株)製X-101)をスクリーン印刷法で基材としてのPETフィルム(東レ(株)製ルミラーTタイプ、厚さ100μm)上に厚さ3μmとなるように印刷し、乾燥した。次に、この透明導電膜上を紫外線硬化性樹脂を用いたオーバーコート液1(表1参照)で線径0.3mmのワイヤーバーによりオーバーコートし、室温で5分間、50℃で10分間夫々乾燥した。かくして透明導電膜とオーバーコート層の形成された基材を、基板部材としての別のPETフィルム(プライマー処理品、帝人(株)製テトロンHP-7、厚さ100μm)と、紫外線硬化性の接着剤1(表1参照)で貼り合わせた。貼り合わせは、接着剤1を基板部材上にドクターブレードコート法によりウェット膜厚で50μmとなるように塗布し、室温で5分間、50℃で10分間夫々乾燥した後、これを接着剤層とオーバーコート層が面接するように基材と重ね、スチールロールで2Kg f/cmの線圧を掛けながら行った。貼り合わされた基材と基板部材を石英板(厚さ2mm)とアルミ板(厚さ3mm)とで挟み込んでから、石英板上方からメタルハライドランプで紫外線硬化を行った。硬化条件は、硬化時間10秒間、紫外線照度150mw/cm²であった。硬化後基材を剥離することにより、透明導電膜とオーバーコート層を基板部材上に転写した。紫外線照射装置としては、アイグラフィック(株)製のメタルハライドランプM01-L212、照射器(コールドミラー型)UE011-201C、電源装置UB01.51-3A/BM-E2及び熱線カットフィルターを用いた。

- 【0026】転写によって得られた透明導電基板と、比較として透明導電インクを基材上に印刷し乾燥硬化しただけのオーバーコートしていない透明導電膜とについて、光線透過率、ヘーズ値及び表面抵抗を夫々測定した。その結果は表2に示されている。又、上記透明導電基板の表面粗さを測定したところ、表面の凹凸は0.2μm以下であった。尚、これらの測定を行うに際して、透明導電基板及び透明導電膜の光線透過率及びヘーズ値は、基材或いは基板部材であるPETフィルムと一緒にスガ試験機械(株)製の直読ヘーズコンピュータHGM-ZDPにより、又表面抵抗は、三菱油化(株)製のローレスタMCP-T400により、夫々測定した。又透明導電性基板及び透明導電膜の表面粗さは、東京精密(株)製の表面粗さ測定機サーフコム900Aを用いて測定した。又、本実施例と比較例として用いた従来の透明導電性基板の構成を図1(a)、(b)に示した。

【0027】実施例2

- 基板部材としてガラス板(旭硝子(株)製ソーダライムAS、厚1mm)を、接着剤として表1に示された紫外線硬化性接着剤2を夫々使い、基材と基板部材との貼り合

わせをゴムロールを用いて行い、貼り合わせ後の紫外線照射を基材側から行って硬化させた点以外は、実施例1と同様の方法で透明導電基板を製造した。又、光透過率、ヘーズ値、表面抵抗の測定は、実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表2に示す通りであった。

【0028】実施例3

基材としてパフ研摩したアルミニウム板を用い、線径0.1mmのワイヤーバーでITO透明導電インクを塗布し、80℃で10分間乾燥させた点以外は、実施例1と同様の方法で透明導電基板を製造した。又、光透過率、ヘーズ値、表面抵抗の測定は、実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表2に示す通りであった。

【0029】実施例4

透明導電インクの材料として粒径0.03μmのATO超微粉を用い、線径0.1mmのワイヤーバーで透明導電インクを塗布した点以外は、実施例1と同様の方法で透明導電基板を製造した。又、光透過率、ヘーズ値、表面抵抗は、実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表2に示す通りであった。

【0030】実施例5

実施例1の方法において、透明導電膜が印刷されオーバーコート液が塗布されて基材を乾燥した後、メタルハライドランプで窒素雰囲気下照度150mw/cm²を以て10秒間紫外線照射することにより、透明導電膜とオーバーコート層を硬化させた。硬化後基板部材としてプライマー処理してないPETフィルムを用い、基材と基板部材とを熱硬化性の接着剤3（表1参照）で貼り合わせた。この貼り合わせは、接着剤3を基板部材上にドクタープレートコート法によりウェット膜厚で150μmとなるように塗布し、室温で5分間、80℃で10分間乾燥後、オーバーコート層が基板部材に面接するように基材を基板部材と重ね、線圧力を掛けながら温度80℃で熱圧着した。貼り合わされた基材と基板部材を120℃3時間で熱硬化させた後、基材を剥離して転写し、透明導電性基板を製造した。又、光透過率、ヘーズ値、表面抵抗の測定は、実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表2に示す通りであった。

【0031】実施例6

ITO透明導電インク（X-101）をハードクロムメッキされたスチールロール（直径10cm）上に線径0.1mmのワイヤーバーで塗布し、約80℃で10分間乾燥した。この上にオーバーコート液1を線径0.3mmのワイヤーバーでオーバーコートし、室温で5分間、50℃で10分間乾燥した。このスチールロールと対向する別のスチールロールとの間に図2に示す如く基板部材としてのプライマー処理したPETフィルムを挟み、線圧力2Kg f/cmでこの基板部材を透明導電インクとオーバーコート液とを塗布されたスチールロールに貼り合わせ、

その後メタルハライドランプで照度約150mw/cm²を以て硬化させ、ITO透明導電膜をスチールロールから基板部材へ転写させた。かくして得られた透明導電基板について実施例1の場合と同じ測定装置を用い光透過率、ヘーズ値、表面抵抗の測定を行った。その結果は表2に示す通りであった。

【0032】実施例7

ITO超微粉をファイラーとし紫外線硬化樹脂をバインダーとして用いた透明導電インクを、線径0.1mmのワイヤーバーで基材としてのPETフィルム上に塗布した後、乾燥した。このITO透明導電膜をハードクロムメッキされたスチールロールを用い200Kg f/cmの線圧力でロールプレス処理を行い、その後窒素雰囲気中にてメタルハライドランプにより照度150mw/cm²を以て20秒間紫外線硬化させた。かくして得られた透明導電膜上にドクターブレードでオーバーコート液1をウェット膜厚150μmとなるようにオーバーコートし、50℃で10分間乾燥した。乾燥後、基板部材としてのプライマー処理されたPETフィルムと貼り合わせた。この貼り合わせに接着剤を用いない点を除いては実施例1と同様の方法で透明導電性基板を製造した。又、光の透過率、ヘーズ値、表面抵抗は、実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表2に示す通りであった。

【0033】実施例8

透明導電インクを270メッシュスクリーンで基材としてのPETフィルム上に3μmの厚さに塗布した後乾燥し、ロールプレス処理し、紫外線硬化させて透明導電膜を得た以外は実施例7と同様の方法で透明導電性基板を製造した。又、光透過率、ヘーズ値、表面抵抗は、実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表2に示す通りであった。

【0034】実施例9

ロールプレス処理を300Kg f/cmの線圧力で行った点を除いて、実施例8と同様の方法で透明導電性基板を製造した。光透過率、ヘーズ値、表面抵抗は、実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表2に示す通りであった。

【0035】実施例10

粒径0.03μmのITO超微粉を有機溶剤に分散させた透明導電インク（東北化工（株）製DX-101）を、基材としてのポリイミドフィルム（東レデュボン（株）製カプトンKタイプ、厚さ75μm）上に、線径0.1mmのワイヤーバーで塗布し、乾燥した。これを大気中400℃で30分間加熱した後窒素雰囲気中にて25分間焼成した。次にこの上に紫外線硬化性樹脂を用いたオーバーコート液2（表1参照）をドクターブレードコート法でウェット膜厚が50μmになるようにオーバーコートし、遠赤外線により約80℃で10分間加熱し、溶剤を揮発させた。これを基板部材としてのPET

フィルム（帝人（株）製テトロンHP-7、プライマー処理品）と貼り合わせた。貼り合わせは、スチールロールを用い線圧力2Kg f/cmで行った。貼り合わせ後メタルハライドランプを用い照度150mw/cm²を以て硬化時間15秒で紫外線硬化させ、基板部材としてのプライマー処理されたPETフィルムを接着させた後、基材を剥離して基板部材上にITO導電膜を転写して、透明導電性基板を製造した。光透過率、ヘーズ値、表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表3に示す通りであった。

【0036】実施例11

粒径0.03μmのITO超微粉を有機溶剤にアクリル系樹脂を溶解した液に分散させて得た透明導電インク（東北化工（株）製X-101）を、基材としてのポリイミドフィルム上に、スクリーン印刷法により、5cm×5cmの大きさで膜厚が3μmになるように印刷した点を除いては、実施例10と同様の方法で透明導電性基板を製造した。光透過率、ヘーズ値、表面抵抗の測定は、実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表3に示す通りであった。この場合、表面抵抗の測定値は40Ω/□であるので、透明導電膜の比抵抗は、40Ω/□×3×10⁻⁴cm=1.2×10⁻²Ω・cmとなる。

【0037】実施例12

実施例10と同様の方法で焼成したITO導電膜をオーバーコート液3（表1参照）を用いて基板部材としてのガラス板（旭硝子（株）製ソーダライムAS、厚さ1mm）に転写して、透明導電性基板を製造した。光透過率、ヘーズ値、表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表3に示す通りであった。

【0038】実施例13

実施例10と同様の方法で焼成したITO導電膜をオーバーコート液4を用いて、基板部材としてのPETフィ

* ルムに転写し、透明導電性基板を製造した。光透過率、ヘーズ値、表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表3に示す通りであった。

【0039】実施例14

10 予め窒素雰囲気中500℃で15分間熱処理した基材としてのポリイミドフィルム上に、ITO分散液（DX-101）を線径0.1mmのワイヤーバーでコーティングし、乾燥後大気中400℃で30分間続いて窒素雰囲気中500℃で15分間焼成した。これを実施例10と同様の方法で、基板部材としてのプライマー処理したPETフィルムに転写して、透明導電性基板を製造した。光透過率、ヘーズ値、表面抵抗は実施例1と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表3に示す通りであった。

【0040】実施例15

20 ITO分散液（DX-101）10gにイソホロン2.5gを加え希釈した後、実施例13と同様の方法で透明導電性基板を製造した。その光透過率、ヘーズ値、表面抵抗は、実施例1と同じ測定装置を用いて行い、結果は表3に示す通りであった。

20 【0041】比較例1

基板部材としてプライマー処理していないPETフィルムを用いた点を除いて、実施例1と同様の方法で透明導電性基板を製造した。製造された透明導電性基板は、導電膜及びオーバーコート層が基材から基板部材へ完全に転写されていない状態であった。この理由は、オーバーコート層と基板部材との間の密着力がオーバーコート層と基材との間の密着力と余り差がないためであると考えられる。尚、光透過率、ヘーズ値、表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表3に示す通りであった。

30 【0042】表1（オーバーコート液及び接着剤の組成）

*

種 類	組 成	重量%
オーバーコート液 1	ノボラック型ビニルエステル樹脂 トリメチロールプロパントリアクリレート 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル- プロパノン-1 メチルエチルケトン	15.5 3.9 0.6 80.0
オーバーコート液 2	ノボラック型ビニルエステル樹脂 トリメチロールプロパントリアクリレート 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル- プロパノン-1 メチルエチルケトン	46.6 11.7 1.7 40.0
オーバーコート液 3	ノボラック型ビニルエステル樹脂 トリメチロールプロパントリアクリレート 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル- プロパノン-1 オルガノシラン (信越化学工業(株)製KBM-503) メチルエチルケトン	45.3 11.3 1.7 1.7 40.0
オーバーコート液 4	紫外線硬化性樹脂 (広栄化学工業(株)製コーエイハードM-101 改11) メチルエチルケトン	60.0 40.0
接 着 剤 1	ノボラック型ビニルエステル樹脂 トリメチロールプロパントリアクリレート 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル- プロパノン-1 メチルエチルケトン	46.6 11.7 1.7 40.0
接 着 剤 2	ノボラック型ビニルエステル樹脂 トリメチロールプロパントリアクリレート オルガノシラン (信越化学工業(株)製KBM-503) 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル- プロパノン-1 メチルエチルケトン	45.3 11.3 1.7 1.7 40.0
接 着 剤 3	オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂 ノボラック型フェノール樹脂 トリフェニルホスフィン メチルイソブチルケトン	26.3 13.2 0.5 60.0

【0043】表2 (印刷転写法で得られる透明導電膜の * * 塗膜物性)

	基 材	基板部材		塗 膜 物 性			転写 状況
				表面抵抗 (Ω/\square)	光 線 透過率(%)	ヘーズ値 (%)	
実施例1	PET フィルム	プライマー処理 PETフィルム	印刷膜	900	82.5	11.3	良好
			転写膜	800	83.0	6.0	
実施例2	PET フィルム	ガ ラ ス 板	印刷膜	950	82.7	11.4	良好
			転写膜	1000	84.5	6.0	
実施例3	アルミ板	プライマー処理 PETフィルム	塗布膜	測定不可	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	1500	84.0	6.5	
実施例4	PET フィルム	プライマー処理 PETフィルム	塗布膜	117000	81.0	12.5	良好
			転写膜	120000	81.9	6.6	
実施例5	PET フィルム	PETフィルム	印刷膜	1000	81.1	12.1	良好
			転写膜	1000	82.0	6.4	
実施例6	スチール ロール	プライマー処理 PETフィルム	塗布膜	測定不可	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	1300	84.6	6.1	
実施例7	PET フィルム	プライマー処理 PETフィルム	塗布膜	1100	84.8	5.8	良好
			転写膜	1900	86.0	2.2	
実施例8	PET フィルム	プライマー処理 PETフィルム	印刷膜	700	80.5	9.0	良好
			転写膜	700	82.0	3.2	
実施例9	PET フィルム	プライマー処理 PETフィルム	印刷膜	500	80.6	8.8	良好
			転写膜	500	83.2	3.1	

【0044】表3 (印刷転写法で得られる透明導電膜の * * 塗膜物性)

	基 材	基板部材		塗 膜 物 性			転写 状況
				表面抵抗 (Ω/\square)	光 線 透過率(%)	ヘーズ値 (%)	
実施例10	ポリイミド フィルム	プライマー処理 PETフィルム	焼成膜	85	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	90	82.6	2.6	
実施例11	ポリイミド フィルム	プライマー処理 PETフィルム	焼成膜	30	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	40	77.6	5.1	
実施例12	ポリイミド フィルム	ガ ラ ス 板	焼成膜	80	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	80	84.5	1.9	
実施例13	ポリイミド フィルム	プライマー処理 PETフィルム	焼成膜	95	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	95	82.4	2.8	
実施例14	ポリイミド フィルム (N_2 中500℃ 15分焼成)	プライマー処理 PETフィルム	焼成膜	50	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	50	80.5	2.5	
実施例15	ポリイミド フィルム	プライマー処理 PETフィルム	焼成膜	100	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	110	84.5	2.4	
比較例1	PET フィルム	PETフィルム	印刷膜	900	82.5	11.3	部分的 に転写 されず
			転写膜	測定不可	測定不可	測定不可	

【0045】実施例16

表4に示す一次コーティング液1を基材であるソーダライムガラス(60mm×120mm×3mm厚さ)に、線径0.1mmのワイヤーバーで塗布した後、遠赤外線加熱で50℃、5分間乾燥し、膜厚0.4 μ mの一次コーティング層を形成した。次に、その上に平均粒径0.03 μ mのITO超微粉を有機溶剤に分散させた透明導電インク(東北化工(株)製DX-101)を、線径0.075mmのワイヤーバーで塗布した後、遠赤外線加熱で50℃、5分間乾燥して、膜厚2.0 μ mの透明導電層を形成した。これを大気中550℃、1時間、続いて窒素ガス中550℃、15分間加熱した。この上に表4に示すオーバーコート液5を塗布した後、遠赤外線加熱で50℃、5分間乾燥し、脱溶剤した後、基板部材であるプライマー処理したポリエステルフィルム(帝人(株)製11P-7、100 μ m厚)と、線厚10Kg f/cmで貼り合わせた。貼り合わせ後、メタルハライドランプにより、照度150mW/cm²、10秒間紫外線照射して、オーバーコート層を硬化させた後、基材のソーダライム硝子を剥がし、透明導電層を基板部材側へ転写して、透明導電性基板を得た。紫外線照射装置としては、実施例1の場合と同じものを用いた。

* 【0046】転写によって得られた透明導電性基板の光線透過率、ヘーズ値及び表面抵抗を夫々測定した。その結果は表5に示されている。又、実施例透明導電性基板の表面粗さを測定したところ、表面の凹凸は0.2 μ m以下であった。尚、これらの測定に際しては、実施例1で用いたのと同じものを用いた。得られた透明導電膜の厚さは、透過型電子顕微鏡により測定した。この結果、表5から明らかなように、焼成によりコーティング層が収縮していることが観察された。

【0047】実施例17

オーバーコート液として表4のオーバーコート液6を用いた点以外は、実施例16と同じ材料、条件及び手順により透明導電性基板を製造した。その光透過率、ヘーズ値及び表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用い、結果は表5に示す通りであった。

【0048】実施例18

表4に示す一次コーティング液2を基材としてのソーダライムガラス(75mm×75mm×1mm厚さ)に、線径0.1mmのワイヤーバーで塗布した後、遠赤外線加熱で乾燥し、厚さ0.4 μ mの膜を形成した。この膜を窒素雰囲気下400℃で10分間熱処理してアクリル樹脂を炭化させ、一次コーティング層を形成した。次に、その

上に平均粒径0.03 μm のITO超微粉を有機溶剤に分散させた透明導電インク（東北化工（株）製DX-101）を、線径0.075mmのワイヤーバーで塗布した後乾燥して、膜厚2.0 μm の透明導電層を形成した。これ以降は、実施例16と同じ材料、条件及び手順を用いて透明導電性基板を得た。その光透過率、ヘーズ値及び表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用い、結果は表5に示す通りであった。

【0049】実施例19

表4に示す一次コーティング液3を基材としての低アルカリガラス（75mm×75mm×1mm厚さ）に、線径0.1mmのワイヤーバーで塗布した後乾燥し、厚さ約0.04 μm の膜を形成した（測定膜厚が非常に薄いため、膜厚は、一次コーティング液中の樹脂の濃度と、形成されるべき膜の厚さとの関係を示すグラフを作成して、そのグラフから読み取った。）この膜に、平均粒径0.03 μm のITO超微粉を有機溶剤に分散させた透明導電インク（東北化工（株）製DX-101）を、線径0.075mmのワイヤーバーで塗布した後乾燥して、膜厚2.0 μm の透明導電層を形成した。これを大気中650℃、30分間、続いて窒素ガス中650℃、10分間加熱した。これ以降は、実施例16と同様の材料、条件及び手順を用いて透明導電性基板を得た。その光透過率、ヘーズ値及び表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用い、結果は表5に示す通りであった。

*【0050】比較例2

一次コーティング層を形成しない点を除いて、実施例16と同様の材料、条件及び手順を用いて透明導電性基板を得た。その光透過率、ヘーズ値及び表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用い、結果は表5に示す通りであった。

【0051】比較例3

一次コーティング層を形成しない点を除いて、実施例17と同様の材料、条件及び手順を用いて透明導電性基板を得た。その光透過率、ヘーズ値及び表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用い、結果は表5に示す通りであった。

【0052】比較例4

表4に示す一次コーティング液4を基材としての低アルカリガラス（75mm×75mm×1mm厚さ）に、線径0.1mmのワイヤーバーで塗布した後乾燥し、厚さ0.4 μm の膜を形成した。この膜に、平均粒径0.03 μm のITO超微粉を有機溶剤に分散させた透明導電インク（東北化工（株）製DX-101）を、線径0.075mmのワイヤーバーで塗布した後乾燥して、膜厚約1.5 μm の透明導電層を形成した。これを大気中650℃、30分間焼成したところ、透明導電層は基材から総て剥離してしまった。

【0053】表4（一次コーティング液及びオーバーコート液の組成）

種 類	組 成	重量%
一次コーティング液1	ITO超微粉（住友金属鉱山（株）製UFP-HX） シアノレジン（信越化学工業（株）製CR-S） シクロヘキサン	6.3 6.3 87.4
一次コーティング液2	ITO超微粉（住友金属鉱山（株）製UFP-HX） アクリル樹脂 イソホロン	5.0 5.0 90.0
一次コーティング液3	シアノレジン（信越化学工業（株）製CR-S） シクロヘキサン	1.0 99.0
一次コーティング液4	シアノレジン（信越化学工業（株）製CR-S） シクロヘキサン	10.0 90.0
オーバーコート液5	紫外線硬化性樹脂 （広栄化学工業（株）製コーエイハードM-101） メチルエチルケトン	60.0 40.0
オーバーコート液6	紫外線硬化性樹脂 （広栄化学工業（株）製コーエイハードT-102改1） メチルエチルケトン	60.0 40.0

【0054】表5（印刷転写法で得られた透明導電膜の ※ ※塗膜物性）

	一次コーティング層	オーバーコート層	導電層の厚さ μm	塗膜物性				転写状況	備考
				表面抵抗 (Ω/\square)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	光透過率 (%)	ヘーズ値 (%)		
実施例 16	一次コーティング液 1	オーバーコート液 5	2.2	42	9.2×10^{-3}	85.6	3.1	良好	
実施例 17	一次コーティング液 1	オーバーコート液 6	2.2	38	8.4×10^{-3}	85.6	2.8	良好	
実施例 18	一次コーティング液 2	オーバーコート液 5	2.1	45	9.5×10^{-3}	85.8	2.9	良好	
実施例 19	一次コーティング液 3	オーバーコート液 5	2.0	30	6.0×10^{-3}	85.7	3.0	良好	
比較例 2	ナシ	オーバーコート液 5						部分的に転写されない。	
比較例 3	ナシ	オーバーコート液 6						不可	
比較例 4	一次コーティング液 4								焼成時 ITO 膜剥離

【0055】

【発明の効果】 上述の如く本発明によれば、印刷法では得られなかった $30 \Omega/\square$ 程度の低い抵抗値と、優れた光学特性とを有する透明導電性基板を提供することができる。又、透明導電膜の平滑度も著しく向上するため、液晶装置等の如く表面の平滑性を要求される用途にも適した透明導電性基板を得ることができる。

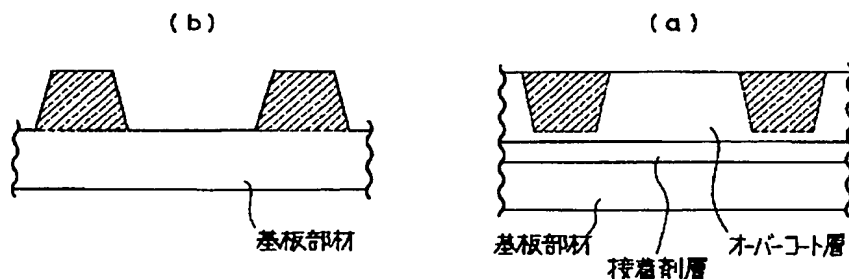
*

* 【図面の簡単な説明】

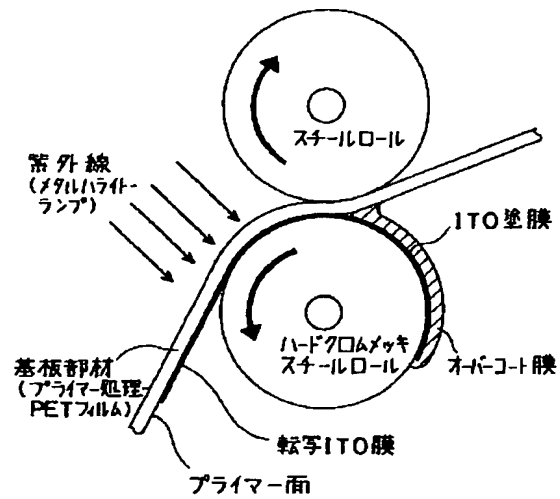
【図1】 (a) は本発明による透明導電性基板の一実施例の構成図、(b) は従来の透明導電性基板の構成図である。

【図2】 実施例6における転写の状態を示す説明図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

H 0 5 B 33/28

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

US 5,411,792
(sum of)

(11)Publication number : 05-325646

(43)Date of publication of application : 10.12.1993

(51)Int.Cl.

H01B 5/14
C04B 41/87
G02F 1/1343
H01B 5/00
H01B 13/00
H05B 33/28

(21)Application number : 05-032253

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD
TOHOKU KAKO KK

(22)Date of filing : 22.02.1993

(72)Inventor : YUKINOBU MASAYA
KAWADA SOICHI
CHIKUI YASUO

(30)Priority

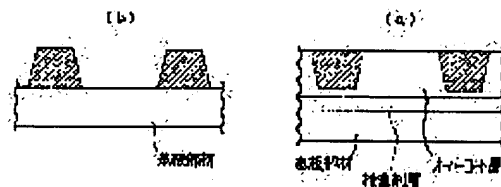
Priority number : 04 41275 Priority date : 27.02.1992 Priority country : JP

(54) TRANSPARENT CONDUCTING SUBSTRATE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a transparent conducting substrate having low surface resistance and excellent in optical characteristics.

CONSTITUTION: A transparent conducting substrate is constituted of a substrate member transmitting visible light, a transparent overcoat layer formed on the substrate member, and a transparent conducting film formed on the overcoat layer and containing conducting ultra-fine grains. Transparent conducting ink is printed or coated and hardened on a base material to form an overcoat layer, it is stuck to the substrate member with an adhesive, then the base material is peeled off to manufacture the transparent conducting substrate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's]

decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The transparent conductivity substrate which has the substrate member which penetrates a visible ray, the transparent overcoat layer formed on this basis Itabe material, and a transparent electric conduction film containing the conductive ultrafine particle formed on this overcoat layer.

[Claim 2] It is the transparent conductivity substrate according to claim 1 whose specific resistance of a transparent electric conduction film the particle size of a conductive ultrafine particle is an indium-stannic-acid ghost 0.1 micrometers or less, and is 0.05 or less ohm-cm.

[Claim 3] Surface electrical resistance is a transparent conductivity substrate according to claim 1 whose light transmittances of a transparent electric conduction film the particle size of a conductive ultrafine particle is an indium-stannic-acid ghost 0.1 micrometers or less, and are below 200ohms / ** at 70% or more.

[Claim 4] After forming a transparent electric conduction film, or irradiating ultraviolet rays after dryness at this, or calcinating this and forming a transparent electric conduction film by printing or applying and drying transparent electric conduction ink on a base material, An overcoat layer is made to form by applying overcoat liquid on this transparent electric conduction film. Next, the backward above-mentioned overcoat layer and/or adhesives which stuck the above-mentioned base material and this substrate member in the state where the substrate member which penetrates a visible ray for the above-mentioned overcoat layer was made to meet with the above-mentioned overcoat liquid or adhesives are made to harden. exfoliating the hardening backward above-mentioned base material -- the above-mentioned substrate -- a member -- the manufacture method of the transparent conductivity substrate which imprinted the above-mentioned overcoat layer and the transparent electric conduction film upwards

[Claim 5] After forming a primary coating layer on a base material, on this primary coating layer, print or apply and transparent electric conduction ink is dried. Then, an overcoat layer is made to form by applying overcoat liquid on this transparent electric conduction film, after forming a transparent electric conduction film by calcinating. Next, after sticking the above-mentioned base material and this substrate member in the state where the substrate member to which a visible ray penetrates the above-mentioned overcoat layer with the above-mentioned overcoat liquid or adhesives was made to meet, making the above-mentioned overcoat layer and/or adhesives harden, and exfoliating the above-mentioned base material after hardening -- the above-mentioned substrate -- a member -- the manufacture method of the transparent conductivity substrate which imprinted the above-mentioned overcoat layer and the transparent electric conduction film upwards

[Claim 6] The manufacture method of the transparent conductivity substrate according to claim 5 which a primary coating layer applies transparent electric conduction ink, or heat-treats in inert gas atmosphere after an application, and is formed in the thickness of 0.5 micrometers or less.

[Claim 7] The manufacture method of the transparent conductivity substrate according to claim 5 which applies the application liquid with which a primary coating layer consists of a resin and a solvent, or heat-treats in inert gas atmosphere after the application of this application liquid, and is formed in the thickness of 0.2 micrometers or less.

[Claim 8] The manufacture method given in a claim 4 or any of 7 they are. [using plastic film, a plastics roll, a glass plate, a ceramic board, a metal plate, or a metal roll as a base material]

[Claim 9] The manufacture method given in a claim 4 or any of 7 they are. [using the film or glass of polyester or a polyether ape phon as a substrate member]

[Claim 10] The manufacture method given in the claim 4 or any of 7 they are. [which a solvent is distributed and uses oxide system superfines as transparent electric conduction ink]

[Claim 11] The manufacture method given in the claim 4 or any of 7 they are. [which a solvent is distributed and uses oxide system superfines, thermoplastics, thermosetting resin, or an ultraviolet-rays hardenability resin as transparent electric conduction ink]

[Claim 12] The manufacture method according to claim 10 or 11 by which the superfines of an indium-stannic-acid ghost or a tin-antimony oxide are used as oxide system superfines.

[Claim 13] The manufacture method given in a claim 4 or any of 7 they are. [using an ultraviolet-rays hardenability resin or thermosetting resin as overcoat liquid and adhesives]

[Claim 14] The manufacture method given in the claim 4 or any of 7 they are. [baking was made to be performed to 300 degrees C - 800 degrees C and a degree at 300 degrees C - 800 degrees C among inert gas atmosphere among the atmosphere first]

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the transparent conductivity substrate used as a transparent electrode in a touch panel, liquid crystal equipment, or an electro luminescent display device etc., and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, although a transparent electric conduction film forms oxides, such as an indium-stannic-acid ghost (ITO) and a tin-antimony oxide (ATO), on glass or plastic film by the sputtering technique or CVD and is obtained, it is not suitable for it being being difficult for these methods to need expensive equipment and for productivity to obtain cheaply a low sake, and obtaining the film of a large area.

[0003] Then, in order to solve these problems conventionally, the method of making a base material print and harden the transparent electric conduction ink containing conductive superfines, and forming a transparent electric conduction circuit has been used.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, this transparent electric conduction ink makes conductive superfines a filler, and uses resins, such as thermoplastics, thermosetting resin, or an ultraviolet-rays hardenability resin, as a binder, in addition contains additives, such as a solvent and a little dispersant. And if a postcure (dryness hardening, heat curing, ultraviolet-rays hardening) is carried out, it will be fixed in the state which printed this transparent electric conduction ink on glass or plastic film where it contacted mutually with the resin as a binder, and the conductive superfines as a filler will serve as a conductive paint film. Therefore, if there are too many amounts of the resin used as a binder, in order for a resin to intervene between filler particles and to block contact of a particle comrade, the surface electrical resistance of a paint film increases. On the other hand, if there are few amounts of a resin, although contact of a filler particle will be good and the surface electrical resistance of a paint film will fall, an opening arises between particles, this opening serves as a scattering factor of light, the permeability of the light which is the optical property of a paint film falls, and film intensity and the adhesion force decline at the same time the haze value (cloudy degree) of a paint film increases. Therefore, although the optimum value existed in the amount of resins used as a binder, when thinking resistance as important for example, the haze value of a paint film increased, and it became an inadequate film optically, and it was impossible to have satisfied the surface electrical resistance of a paint film and the both sides of an optical property to both the conventional print processes.

[0005] Moreover, although how to form a transparent electric conduction film by calcinating at the elevated temperature of 500 degrees C or more is also learned after applying the ink containing an ITO ultrafine particle to substrates, such as glass Although membranous surface electrical resistance falls remarkably by this method compared with the above-mentioned print processes performed in ordinary temperature in order that an ITO ultrafine particle comrade may sinter gently at an elevated temperature In order that plastic film, such as polyester, could not be used as a substrate member and an opening might remain between ITO ultrafine particles, about the optical property of a transparent electric conduction film, there was a problem like print processes.

[0006] this invention is made in view of such a trouble that a Prior art has, and it is going to offer the transparent conductivity substrate which surface electrical resistance is low in considering as the purpose, and was excellent in the optical property, and its manufacture method at the time

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the transparent conductivity substrate by this invention is equipped with the substrate member which penetrates a visible ray, the transparent overcoat layer formed on basis Itabe material, and the transparent electric conduction film containing the conductive ultrafine particle formed on this overcoat layer. A conductive particle is desirable, particle size is an indium-stannic-acid ghost 0.1 micrometers or less, and the specific resistance of a transparent electric conduction film is 0.05 or less ohm-cm, or surface electrical resistance of a light transmittance is below 200ohms / ** at 70% or more.

[0008] According to this invention, moreover, this transparent conductivity substrate After forming a transparent electric conduction film, or irradiating ultraviolet rays after dryness at this, or calcinating this and forming a transparent electric conduction film by printing or applying and drying transparent electric conduction ink on a base material, An overcoat layer is made to form by applying overcoat liquid on this electric conduction film. Next, the backward above-mentioned overcoat layer and/or adhesives which stuck the above-mentioned base material and the substrate member in the state where the substrate member which penetrates a visible ray for the above-mentioned overcoat layer was made to meet with the above-mentioned overcoat liquid or adhesives are made to harden. By exfoliating the hardening backward above-mentioned base material, the above-mentioned overcoat layer and a transparent electric conduction film are made to imprint on basis Itabe material, and it is manufactured.

[0009] According to this invention, furthermore, this transparent conductivity substrate In 0.2 micrometers or less in thickness which consists of the resin heat-treated in a resin or inert gas on a base material Or after forming a primary coating layer with a thickness [containing conductive oxide superfines] of 0.5 micrometers or less, After printing or applying and drying transparent electric conduction ink on this primary coating layer, After forming a transparent electric conduction film by calcinating, an overcoat layer is made to form by applying

overcoat liquid on this transparent electric conduction film. Next, after sticking a base material and a substrate member in the state where the substrate member to which a visible ray penetrates the above-mentioned overcoat layer with these overcoat liquid or adhesives was made to meet, An overcoat layer and/or adhesives are made to harden, and after hardening, by exfoliating the above-mentioned base material, the above-mentioned overcoat layer and a transparent electric conduction film are made to imprint on basis Itabe material, and it is manufactured. [0010] According to this invention, plastic film, a plastics roll, a rubber film, a rubber covered roll, a ceramic board, a metal plate, or a metal roll is used as a base material. Plastic film, such as polyester or a polyether ape phon, glass, etc. are used as a substrate member. Make a solvent distribute the superfines of oxide systems, such as an indium-stannic-acid ghost or a tin-antimony oxide, as transparent electric conduction ink, or add thermoplastics, thermosetting resin, or an ultraviolet-rays hardenability resin to this further, distribute it, and it is used. An ultraviolet-rays hardenability resin or thermosetting resin is used as overcoat liquid or adhesives, and, next, baking is performed by 300-800 degrees C among inert gas at 300-800 degrees C among point *****.

[0011]

[Function] The smoothness of the field of a base material turns into smoothness of the front face of the transparent electric conduction film obtained by this invention. Therefore, heat-resistant plastics, such as the glass and the ceramic which have a field desirable and smooth to a base material, and a polyimide, a metal, etc. are used. the conventional print processes -- printing -- 2-5-micrometer thickness -- with, although the irregularity of 2-5 micrometers arises between a printing portion and a base material since it is carried out, by this invention method, the above-mentioned irregularity can be held down to 0.2 micrometers or less by using a smooth base material A flat surface or a curved surface is sufficient as the configuration of a base material, for example, the shape of the shape of a film, a tabular, and a roll etc. is used.

[0012] Screen printing, gravure, etc. are used for printing of the transparent electric conduction ink to a base-material and primary coating layer top, and the wire bar coating method, the doctor blade coating method, the roll coating method, etc. are used for the application of the transparent electric conduction ink to a base-material top.

[0013] Transparent electric conduction ink consists of conductive superfines, such as ITO with a particle size [as a filler] of 0.1 micrometers or less, the thermoplastics as a binder, thermosetting resin and ultraviolet-rays hardening resin, a solvent, and additives, such as a dispersant, and after printing or an application is hardened by dryness, heat, or ultraviolet rays. In transparent electric conduction ink, in order to make surface electrical resistance small, a filler is put in so much. For this reason, it tends to become porous, therefore the opening in an electric conduction film serves as a scattering source of light, and the electric conduction film printed or applied degrades a membranous optical property.

[0014] For example, when using ITO superfines as a filler, the solvent which dissolved resins, such as an acrylic, for viscosity regulation of ITO superfines of a solvent or ink is distributed, and it considers as transparent electric conduction ink. After printing or applying and drying this electric conduction ink on a base material, it heats at about 400 degrees C in the atmosphere, and oxidization combustion of the resin and the solvent which is carrying out little remains in ink is carried out. Furthermore, this is heated at 400 degrees C - 500 degrees C among inert gas atmosphere, an oxygen deficiency is introduced into ITO at the same time it advances sintering between ITO particles, and membranous low resistance-ization is performed. Although the film property of a transparent electric conduction film is decided by thickness of an ITO film, by 400-degree C baking, the film of the resistance about about 100ohms / ** is obtained by about 1-micrometer thickness, for example. Thus, although the ITO transparent electric conduction film of low resistance can be formed, for example on a polyimide film, the polyimide is brown, and since an opening exists and the formed ITO film also scatters light between particles, there is a problem also in a membranous optical property and it cannot be used as a transparent electric conduction film with this.

[0015] The ink which forms a primary coating layer is the liquid which dissolved thermoplastics, such as liquid which consists of conductive oxide superfines, such as ITO with a particle size [as a filler] of 0.1 micrometers or less, thermoplastics, such as acrylic resin as a binder, and additives, such as a solvent and a dispersant, or acrylic resin, in the solvent etc. The same composition as the ink which forms a primary coating layer is sufficient as transparent electric conduction ink, and it may be ink which consists of the conductive superfines which do not use the resin as a binder, a solvent, a dispersant, etc.

[0016] When it is going to create a transparent electric conduction film according to the manufacturing process of this invention, without forming a primary coating layer, the reason for forming a primary coating layer on a base material is the last imprint process, and is because an imprint is not performed well. By hot baking exceeding 500 degrees C, sintering progresses between a base material and the oxide particle in a transparent electric conduction film, and the cause is guessed since the adhesion force of the interface of a base material and a transparent electric conduction film becomes strong. Then, if a primary coating layer is prepared, the adhesion force of the interface of a base material and a transparent electric conduction film can be weakened.

[0017] In the ink which forms a primary coating layer, if there are few resins in ink (i.e., if there are many conductive oxide superfines), a base material and a primary coating layer will stick strongly. Therefore, it is required by using the rate of the resin in ink as many eyes to reduce the density of the oxide particle in the interface of a base material and a primary coating layer. Since oxidization removal is finally carried out, even if there are many resins in a primary coating layer somewhat, they do not affect resistance. On the other hand, since the oxide particle is got blocked in **, a primary coating layer is not optically good. Therefore, the thickness of a primary coating layer has desirable 0.5 micrometers or less.

[0018] Moreover, with the application liquid which forms a primary coating layer, the formed primary coating layer needs to set thickness to 0.2 micrometers or less in order to disappear completely finally. If the thickness exceeds 0.2 micrometers, a transparent electric conduction film will not be stuck to a base material, but will exfoliate altogether.

[0019] Moreover, in order to print or apply a transparent electric conduction film to up to a primary coating layer, the resin of a primary coating layer carbonizes a resin with heat treatment under inert gas atmosphere to the solvent of the transparent electric conduction ink for transparent electric conduction films, using what is not dissolved, and needs to give solvent resistance. As mentioned above, although the ink which forms a primary coating layer puts a resin into many eyes, in order to make surface electrical resistance small in the transparent electric conduction ink for transparent electric conduction films to it, it puts in a filler so much. For this reason, it tends to become porous, the opening in an electric conduction film serves as a scattering factor of light, and the transparent electric conduction film formed of printing or the application degrades the optical property of a transparent electric conduction film.

[0020] For example, when using ITO superfines as a filler, the solvent which dissolved resins, such as an acrylic, is made to distribute ITO

superfines, after printing or applying on a base material, it is made to dry, and thickness uses as a primary coating layer 0.5 micrometers or less what was used as the ink which forms a primary coating layer. If it is the case where an acrylic resin is used, after for a low reason solvent resistance calcinates this primary coating layer at 400 degrees C among nitrogen atmosphere, carbonizes a resin and gives solvent resistance, on it, it will print or apply and it will dry the transparent electric conduction ink for transparent electric conduction films. It heats at 300 degrees C or more in the atmosphere after that, and oxidization combustion of the resin and the solvent which is carrying out little remains in a primary coating layer and a transparent electric conduction film is carried out. Furthermore, this is heated above 300 degrees C among inert gas atmosphere, an oxygen deficiency is introduced into ITO at the same time it advances sintering between ITO particles, and membranous low resistance-ization is performed. Although the film property of a transparent electric conduction film is decided by thickness of burning temperature and an ITO film, by 550-degree C baking, the film of the resistance about about 50ohms / ** is obtained by about 2-micrometer thickness, for example. Thus, although the ITO transparent electric conduction film of low resistance can be formed on glass or a polyimide film for example, since an opening still exists in the formed ITO film between particles and light is scattered, there is a problem also in a membranous optical property and it cannot use as a transparent electric conduction film with this.

[0021] Then, if an overcoat is carried out from on the with the overcoat liquid which consists of a resin and a solvent after printing applying transparent electric conduction ink on a base material, or using the above-mentioned ink and transparent electric conduction ink, forming a primary coating layer and a transparent electric conduction film on a base material and calcinating, the opening in a film will be buried by the resin in overcoat liquid, dispersion of light will be prevented, and a membranous optical property will be improved remarkably. For example, the permeability of light increases with this overcoat from 80% to [from 78% - about 81%] about 83%, and, as for a haze value, 5% - 10% of thing falls from 5% to about 2%. Although thermosetting resin or ultraviolet-rays hardening resin is used for overcoat liquid, it is desirable to mix a solvent with a resin and to reduce the viscosity of overcoat liquid so that a film may be permeated well and the opening in a film may be buried.

[0022] Thus, conversely, although the optical property of a transparent electric conduction film has improved remarkably with the overcoat, since the surface electrical resistance fell victim, it solved the problem with the replica method described below. When using thermoplastics as a resin for binders, after sticking the transparent electric conduction film by which was printed or applied and the overcoat was carried out on the base material with a substrate member with overcoat liquid and/or adhesives, an overcoat layer and an adhesives layer are stiffened. A substrate member uses for adhesives plastics, glass, etc. which penetrate a visible ray, such as polyester (PET) and a polyether ape phon (PES), using thermosetting resin or an ultraviolet-rays hardenability resin. Since there is no dissolution of the binder resin by the solvent of overcoat liquid when thermosetting resin and an ultraviolet-rays hardenability resin are used as a resin used as a binder of transparent electric conduction ink, the application of an adhesives layer is omissible by thickening an overcoat layer.

[0023] Lamination of a base material and a substrate member is performed imposing the linear pressure force of about 1-3 kg f/cm by the steel roll or the rubber covered roll, after applying adhesives or overcoat liquid on the overcoat layer of a base material, or basis Itabe material. Although heating performs hardening of the adhesives layer after sticking a base material and a substrate member, and an overcoat layer when thermosetting resin is used, when ultraviolet-rays hardening resin is used, in order to perform UV irradiation from a base-material or basis Itabe material side, either a base material or basis Itabe material must be the thing of the quality of the material which penetrates ultraviolet rays. Although the above is the case where an overcoat layer and adhesives are stiffened together, of course, these can also be stiffened separately. That is, it is the method of stiffening lamination and its adhesives using the back adhesives which stiffened the overcoat layer. Thus, if a base material is exfoliated after carrying out lamination hardening of a base material and the substrate member, a transparent electric conduction film will be imprinted on basis Itabe material. If the base material has stuck to the overcoat layer which exists in the middle more powerfully than a substrate member at this time, since a part or all of an overcoat layer will remain on a base material and an imprint will not be completely performed in the case of base-material ablation, it is desirable to perform corona discharge processing, priming, short wavelength UV irradiation processing, etc., when a substrate member is plastics, and to perform improvement processing in the adhesion force with a substrate member and an overcoat layer. When using glass as a substrate member, it is desirable to perform improvement processing in the adhesion force of silicon distributor-shaft-coupling processing etc. similarly. Instead of performing improvement processing in the adhesion force with a substrate member and an overcoat layer, adhesives which a substrate member and an overcoat layer paste up powerfully can also be used. For example, when using an ultraviolet-rays hardenability resin for adhesives, using glass as a substrate member, the adhesion force with glass can be raised by carrying out little addition of the monomer of a silicone system in adhesives.

[0024] Since the optical property is remarkably improved with an overcoat and the electric conduction side of a conductive ultrafine particle appears in a front face by imprint, the transparent electric conduction film imprinted by the substrate member does not change membranous surface electrical resistance imprint before, either. In this way, the transparent electric conduction film with which are satisfied of the both sides of an optical property and a resistive characteristic is obtained.

[0025]

[Example]

Transparent electric conduction ink (product X-101 made from northeast-ized **) were using ITO superfines with a particle size of 0.03 micrometers as example 1 filler, and using thermoplastics as a binder was printed so that it might become 3 micrometers in thickness with screen printing on the PET film (100 micrometers in a lumiler [by Toray Industries, Inc.] T type, thickness) as a base material, and it dried. Next, the overcoat of this transparent electric conduction film top was carried out with the wire bar of 0.3mm of wire sizes with the overcoat liquid 1 (refer to Table 1) using the ultraviolet-rays hardenability resin, and it dried for 10 minutes at 50 degrees C for 5 minutes with the room temperature, respectively. The base material in which the transparent electric conduction film and the overcoat layer were formed in this way was stuck with another PET film (7 100 micrometers in thickness [A priming article, Dacron HP/ by Teijin, Ltd. /- J) as a substrate member, and the adhesives 1 (refer to Table 1) of ultraviolet-rays hardenability. Lamination applied adhesives 1 so that it might be set to 50 micrometers by wet thickness by the doctor blade coat method on basis Itabe material, and after drying for 10 minutes at 50 degrees C for 5 minutes with a room temperature, respectively, it performed them, applying [piled this up with the base material so that an adhesives layer and an overcoat layer might interview, and] the linear pressure of 2 kg f/cm with a steel roll. After inserting the base material and substrate member which were stuck with the quartz board (2mm in thickness), and the aluminum board (3mm in thickness), ultraviolet-rays hardening was performed by the metal halide lamp from the quartz board upper part. hardening conditions -- for [setting-time] 10 seconds and ultraviolet-rays illuminance

150 mw/cm² it was . By exfoliating the base material after hardening, the transparent electric conduction film and the overcoat layer were imprinted on basis Itabe material. As a black light, METARUHA land lamp M01-L212, irradiation machine (cold mirror type) UE011-201C, power unit UB01.51-3 A/BM-E2, and the heat ray cut-off filter made from Eye Graphic were used.

[0026] A light transmission, a haze value, and surface electrical resistance were measured, respectively about the transparent electric conduction substrate obtained by the imprint and the transparent electric conduction film which has not carried out the overcoat only of having printed transparent electric conduction ink on the base material as comparison, and having only carried out dryness hardening. The result is shown in Table 2. Moreover, when the surface roughness of the above-mentioned transparent electric conduction substrate was measured, surface irregularity was 0.2 micrometers or less. In addition, it faced performing these measurement and surface electrical resistance was measured [together with the PET film whose light transmission and haze value of a transparent electric conduction substrate and a transparent electric conduction film are a base material or basis Itabe material] with direct reading haze computer HGM-ZDP made from SUGA Examination Machine again, respectively by low RESUTA MCP-T400 by Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. Moreover, the surface roughness of a transparent conductivity substrate and a transparent electric conduction film was measured using surface roughness measurement machine surfboard COM 900A by Tokyo Seimitsu Co., Ltd. Moreover, the composition of the conventional transparent conductivity substrate used as this example and an example of comparison was shown in drawing 1 (a) and (b).

[0027] lamination of a base material and a substrate member was performed using the rubber covered roll as two examples Itabe material, using respectively the ultraviolet-rays hardenability adhesives 2 shown in Table 1 considering the glass plate (the soda lime AS by Asahi Glass Co., Ltd. -- thick -- 1mm) as adhesives, and the transparent electric conduction substrate was manufactured by the same method as an example 1 except the point of having made it hardening by performing UV irradiation after lamination from a base-material side Moreover, measurement of a light transmittance, a haze value, and surface electrical resistance was performed using the same measuring device as the case of an example 1, and the result was as being shown in Table 2.

[0028] The transparent electric conduction substrate was manufactured by the same method as an example 1 using the aluminum plate which buffed as example 3 base material except the point which applied ITO transparent electric conduction ink with the wire bar of 0.1mm of wire sizes, and was dried for 10 minutes at 80 degrees C. Moreover, measurement of a light transmittance, a haze value, and surface electrical resistance was performed using the same measuring device as the case of an example 1, and the result was as being shown in Table 2.

[0029] The transparent electric conduction substrate was manufactured by the same method as an example 1 except the point which applied transparent electric conduction ink with the wire bar of 0.1mm of wire sizes, using ATO superfines with a particle size of 0.03 micrometers as a material of example 4 transparent electric conduction ink. Moreover, a light transmittance, a haze value, and surface electrical resistance were performed using the same measuring device as the case of an example 1, and the result was as being shown in Table 2.

[0030] the metal halide lamp after printing a transparent electric conduction film, applying overcoat liquid in the method of example 5 example 1 and drying a base material -- bottom illuminance of nitrogen atmosphere 150 mw/cm² -- with, the transparent electric conduction film and the overcoat layer were stiffened by carrying out UV irradiation for 10 seconds The base material and the substrate member were stuck with the thermosetting adhesives 3 (refer to Table 1) using the PET film which is not carrying out priming as an after [hardening] substrate member. This lamination applied adhesives 3 so that it might be set to 150 micrometers by wet thickness by the Dr. BURETO coat method on basis Itabe Itabe material, the base material was piled up with the substrate member so that an overcoat layer might interview after dryness for 10 minutes in 5 minutes at a room temperature and might interview a substrate member at 80 degrees C, and thermocompression bonding was carried out at the temperature of 80 degrees C, imposing the linear pressure force. After making the base material and substrate member which were stuck heat-harden in 120-degree-C 3 hours, it exfoliated, the base material was imprinted and the transparent conductivity substrate was manufactured. Moreover, measurement of a light transmittance, a haze value, and surface electrical resistance was performed using the same measuring device as the case of an example 1, and the result was as being shown in Table 2.

[0031] Example 6 ITO transparent electric conduction ink (X-101) was applied with the wire bar of 0.1mm of wire sizes on the steel roll (diameter of 10cm) by which hard chrome plating was carried out, and it dried for 10 minutes at about 80 degrees C. Besides, the overcoat of the overcoat liquid 1 was carried out with the wire bar of 0.3mm of wire sizes, and it dried for 10 minutes at 50 degrees C for 5 minutes with the room temperature. They are illuminance about 150 mw/cm² at a metal halide lamp lamination and after that to the steel roll to which the PET film which carried out priming as a substrate member was inserted into as shown between this steel roll and another steel roll which counters at drawing 2 , and transparent electric conduction ink and overcoat liquid were applied for this substrate member by linear pressure force 2 kg f/cm. With, it was made to harden and the ITO transparent electric conduction film was made to imprint from a steel roll to a substrate member. Measurement of a light transmittance, a haze value, and surface electrical resistance was performed using the same measuring device as the case of an example 1 about the transparent electric conduction substrate obtained in this way. The result was as being shown in Table 2.

[0032] It dried, after making example 7 ITO superfines into the filler and applying transparent electric conduction ink using ultraviolet-rays hardening resin as a binder on the PET film as a base material with the wire bar of 0.1mm of wire sizes. Roll-press processing is performed by the linear pressure force of 200 kg f/cm using the steel roll by which hard chrome plating was carried out in this ITO transparent electric conduction film, and it is illuminance 150 mw/cm² by the metal halide lamp in nitrogen atmosphere after that. With, ultraviolet-rays hardening was carried out for 20 seconds. On the transparent electric conduction film obtained in this way, with the doctor blade, the overcoat of the overcoat liquid 1 was carried out so that it might become 150 micrometers of wet thickness, and it dried for 10 minutes at 50 degrees C. It stuck after dryness with the PET film by which priming was carried out as a substrate member. If the point of not using adhesives for this lamination was removed, the transparent conductivity substrate was manufactured by the same method as an example 1. Moreover, the permeability of light, a haze value, and surface electrical resistance were performed using the same measuring device as the case of an example 1, and the result was as being shown in Table 2.

[0033] It dried, after applying example 8 transparent electric conduction ink to the thickness of 3 micrometers on the PET film as a base material on a 270-mesh screen, and roll-press processing was carried out and the transparent conductivity substrate was manufactured by the same method as an example 7 except having carried out ultraviolet-rays hardening and having obtained the transparent electric conduction film. Moreover, a light transmittance, a haze value, and surface electrical resistance were performed using the same measuring device as the case of an example 1, and the result was as being shown in Table 2.

[0034] Except for the point of having performed example 9 roll-press processing by the linear pressure force of 300 kg f/cm, the transparent conductivity substrate was manufactured by the same method as an example 8. Performing a light transmittance, a haze value, and surface electrical resistance using the same measuring device as the case of an example 1, the result was as being shown in Table 2.

[0035] The transparent electric conduction ink (DXmade from northeast-ized ** - 101) which made the organic solvent distribute ITO superfines with example 10 particle size of 0.03 micrometers was applied with the wire bar of 0.1mm of wire sizes on the polyimide film (75 micrometers in a Kapton [by Toray Industries E. I. du Pont de Nemours & Co.] K type, thickness) as a base material, and it dried. After heating this for 30 minutes at 400 degrees C among the atmosphere, it calcinated for 25 minutes in nitrogen atmosphere. Next, the overcoat of the overcoat liquid 2 (refer to Table 1) which used the ultraviolet-rays hardenability resin on this was carried out so that wet thickness might be set to 50 micrometers by the doctor blade coat method, and it heated for 10 minutes at about 80 degrees C by far infrared rays, and the solvent was volatilized. This was stuck with the PET film (Dacron HP[by Teijin, Ltd.]- 7, a priming article) as a substrate member. Lamination was performed by linear pressure force 2 kg f/cm using the steel roll. An after [lamination] metal halide lamp is used and it is illuminance 150 mw/cm². With, after pasting up the PET film by which was made to carry out ultraviolet-rays hardening and priming was carried out as a substrate member in setting-time 15 seconds, the base material was exfoliated, the ITO electric conduction film was imprinted on basis Itabe material, and the transparent conductivity substrate was manufactured. Performing a light transmittance, a haze value, and surface electrical resistance using the same measuring device as the case of an example 1, the result was as being shown in Table 3.

[0036] If the point which printed the transparent electric conduction ink (product X-101 made from northeast-ized **) which the liquid which dissolved the acrylic resin in the organic solvent was distributed, and obtained ITO superfines with example 11 particle size of 0.03 micrometers with screen printing on the polyimide film as a base material so that thickness might be set to 3 micrometers in a 5cmx5cm size was removed, the transparent conductivity substrate was manufactured by the same method as an example 10. Performing measurement of a light transmittance, a haze value, and surface electrical resistance using the same measuring device as the case of an example 1, the result was as being shown in Table 3. In this case, since the measured value of surface electrical resistance is 40ohm/**, the specific resistance of a transparent electric conduction film serves as $40\text{ohm}/** \times 3 \times 10^{-4}\text{cm} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ ohm-cm}$.

[0037] The ITO electric conduction film calcinated by the same method as example 12 example 10 was imprinted using overcoat liquid 3 (refer to Table 1) to the glass plate (1mm in the soda lime AS by Asahi Glass Co., Ltd., thickness) as a substrate member, and the transparent conductivity substrate was manufactured. Performing a light transmittance, a haze value, and surface electrical resistance using the same measuring device as the case of an example 1, the result was as being shown in Table 3.

[0038] The ITO electric conduction film calcinated by the same method as example 13 example 10 was imprinted on the PET film as a substrate member using overcoat liquid 4, and the transparent conductivity substrate was manufactured. Performing a light transmittance, a haze value, and surface electrical resistance using the same measuring device as the case of an example 1, the result was as being shown in Table 3.

[0039] an example 14 -- on the polyimide film as a base material beforehand heat-treated for 15 minutes at 500 degrees C among nitrogen atmosphere, it coated with the wire bar of 0.1mm of wire sizes, it continued for 30 minutes at 400 degrees C among the after [dryness] atmosphere, and ITO distribution liquid (DX-101) was calcinated for 15 minutes at 500 degrees C among nitrogen atmosphere It imprinted on the PET film which carried out priming of this as a substrate member by the same method as an example 10, and the transparent conductivity substrate was manufactured. Performing a light transmittance, a haze value, and surface electrical resistance using the same measuring device as an example 1, the result was as being shown in Table 3.

[0040] After adding and diluting isophorone 2.5g in 10g (DX-101) of example 15 ITO distribution liquid, the transparent conductivity substrate was manufactured by the same method as an example 13. Performing the light transmittance, a haze value, and surface electrical resistance using the same measuring device as an example 1, the result was as being shown in Table 3.

[0041] Except for the point using the PET film which is not carrying out priming as one example Itabe material of comparison, the transparent conductivity substrate was manufactured by the same method as an example 1. The manufactured transparent conductivity substrate was in the state where the electric conduction film and the overcoat layer are not completely imprinted from a base material to a substrate member. It is thought that this reason is because the adhesion force between an overcoat layer and a substrate member does not not much have a difference with the adhesion force between an overcoat layer and a base material. In addition, a light transmittance, a haze value, and surface electrical resistance were performed using the same measuring device as the case of an example 1, and the result was as being shown in Table 3.

[0042] Table 1 (composition of overcoat liquid and adhesives)

種 類	組 成	重量%
オーバーコート液 1	ノボラック型ビニルエステル樹脂 トリメチロールプロパントリアクリレート 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル- プロパノン-1 メチルエチルケトン	15.5 3.9 0.6 80.0
オーバーコート液 2	ノボラック型ビニルエステル樹脂 トリメチロールプロパントリアクリレート 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル- プロパノン-1 メチルエチルケトン	46.6 11.7 1.7 40.0
オーバーコート液 3	ノボラック型ビニルエステル樹脂 トリメチロールプロパントリアクリレート 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル- プロパノン-1 オルガノシラン (信越化学工業製 KBM-503) メチルエチルケトン	45.3 11.3 1.7 1.7 40.0
オーバーコート液 4	紫外線硬化性樹脂 (広栄化学工業製 コーエイハード M-101 改11) メチルエチルケトン	60.0 40.0
接 着 剤 1	ノボラック型ビニルエステル樹脂 トリメチロールプロパントリアクリレート 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル- プロパノン-1 メチルエチルケトン	46.6 11.7 1.7 40.0
接 着 剤 2	ノボラック型ビニルエステル樹脂 トリメチロールプロパントリアクリレート オルガノシラン (信越化学工業製 KBM-503) 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル- プロパノン-1 メチルエチルケトン	45.3 11.3 1.7 1.7 40.0
接 着 剤 3	オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂 ノボラック型フェノール樹脂 トリフェニルホスフィン メチルイソブチルケトン	26.3 13.2 0.5 60.0

[0043] Table 2 (paint film physical properties of the transparent electric conduction film obtained with a printing replica method)

	基 材	基板部材		塗 膜 物 性			転写 状況
				表面抵抗 (Ω/\square)	光 線 透過率(%)	ヘーズ値 (%)	
実施例 1	PET フィルム	プライマー処理 PETフィルム	印刷膜	900	82.5	11.3	良好
			転写膜	800	83.0	6.0	
実施例 2	PET フィルム	ガラス板	印刷膜	950	82.7	11.4	良好
			転写膜	1000	84.5	6.0	
実施例 3	アルミ板	プライマー処理 PETフィルム	塗布膜	測定不可	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	1500	84.0	6.5	
実施例 4	PET フィルム	プライマー処理 PETフィルム	塗布膜	117000	81.0	12.5	良好
			転写膜	120000	81.9	6.6	
実施例 5	PET フィルム	PETフィルム	印刷膜	1000	81.1	12.1	良好
			転写膜	1000	82.0	6.4	
実施例 6	スチール ロール	プライマー処理 PETフィルム	塗布膜	測定不可	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	1300	84.6	6.1	
実施例 7	PET フィルム	プライマー処理 PETフィルム	塗布膜	1100	84.8	5.8	良好
			転写膜	1900	86.0	2.2	
実施例 8	PET フィルム	プライマー処理 PETフィルム	印刷膜	700	80.5	9.0	良好
			転写膜	700	82.0	3.2	
実施例 9	PET フィルム	プライマー処理 PETフィルム	印刷膜	500	80.6	8.8	良好
			転写膜	500	83.2	3.1	

[0044] Table 3 (paint film physical properties of the transparent electric conduction film obtained with a printing replica method)

	基 材	基板部材		塗 膜 物 性			転写 状況
				表面抵抗 (Ω/\square)	光 線 透過率(%)	ヘーズ値 (%)	
実施例 10	ポリイミド フィルム	プライマー処理 PETフィルム	焼成膜	85	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	90	82.6	2.6	
実施例 11	ポリイミド フィルム	プライマー処理 PETフィルム	焼成膜	30	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	40	77.6	5.1	
実施例 12	ポリイミド フィルム	ガ ラ ス 板	焼成膜	80	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	80	84.5	1.9	
実施例 13	ポリイミド フィルム	プライマー処理 PETフィルム	焼成膜	95	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	95	82.4	2.8	
実施例 14	ポリイミド フィルム (N ₂ 中500℃ 15分焼成)	プライマー処理 PETフィルム	焼成膜	50	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	50	80.5	2.5	
実施例 15	ポリイミド フィルム	プライマー処理 PETフィルム	焼成膜	100	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	110	84.5	2.4	
比較例 1	PET フィルム	PETフィルム	印刷膜	900	82.5	11.3	部分的 に転写 されず
			転写膜	測定不可	測定不可	測定不可	

[0045] After applying the primary coating liquid 1 shown in example 16 table 4 to the soda lime glass (60mmx120mmx3mm thickness) which is a base material with the wire bar of 0.1mm of wire sizes, by far infrared heating, it dried for 5 minutes and 50 degrees C of primary coating layers of 0.4 micrometers of thickness were formed. Next, on it, after applying the transparent electric conduction ink (DXmade from northeast-ized *- 101) which made the organic solvent distribute ITO superfines of 0.03 micrometers of mean particle diameters with the wire bar of 0.075mm of wire sizes, by far infrared heating, it dried for 5 minutes and 50 degrees C of transparent conductive layers of 2.0 micrometers of thickness were formed. This was continuously heated for 15 minutes 550 degrees C among nitrogen gas 550 degrees C among the atmosphere for 1 hour. After drying for 5 minutes and carrying out desolventization of the 50 degrees C by the far infrared heating after applying the overcoat liquid 5 besides shown in Table 4, it stuck by the polyester film (11by Teijin, Ltd. P-7,100micrometer **) which is basis Itabe material and which carried out priming, and **** 10 Kg/cm. After lamination, by the metal halide lamp, illuminance 150 mW/cm² and after carrying out UV irradiation for 10 seconds and stiffening an overcoat layer, the soda lime glass of a base material was removed, the transparent conductive layer was imprinted to the basis Itabe material side, and the transparent conductivity substrate was obtained. As a black light, the same thing as the case of an example 1 was used.

[0046] The light transmission, the haze value, and surface electrical resistance of the transparent conductivity substrate obtained by the imprint were measured, respectively. The result is shown in Table 5. Moreover, when the surface roughness of an example transparent conductivity substrate was measured, surface irregularity was 0.2 micrometers or less. In addition, on the occasion of these measurement, the same thing as having used in the example 1 was used. The thickness of the obtained transparent electric conduction film was measured with the transmission electron microscope. Consequently, it was observed that the coating layer has contracted by baking so that clearly from Table 5.

[0047] The transparent transparent conductivity substrate was manufactured with the same material as an example 16, conditions, and the procedure except the point using the overcoat liquid 6 of Table 4 as example 17 overcoat liquid. It was as a result being shown in Table 5 using the measuring device as the case of an example 1 with same the light transmittance, haze value, and surface electrical resistance.

[0048] After applying to the soda lime glass (75mmx75mmx1mm thickness) as a base material the primary coating liquid 2 shown in example 18 table 4 with the wire bar of 0.1mm of wire sizes, it dried by far infrared heating and the film with a thickness of 0.4 micrometers was formed. This film was heat-treated for 10 minutes at 400 degrees C under nitrogen atmosphere, acrylic resin was carbonized, and the primary coating layer was formed. Next, on it, after applying the transparent electric conduction ink (DXmade from northeast-ized *- 101) which made the organic solvent distribute ITO superfines of 0.03 micrometers of mean particle diameters with the wire bar of 0.075mm of wire sizes, it was dried, and the transparent conductive layer of 2.0 micrometers of thickness was formed. The transparent conductivity substrate was obtained after this using the same material as an example 16, conditions, and the procedure. It was as a result being shown in Table 5 using the

measuring device as the case of an example 1 with same the light transmittance, haze value, and surface electrical resistance.

[0049] The primary coating liquid 3 shown in example 19 table 4 on the low alkali glass (75mmx75mmx1mm thickness) as a base material It dried, after applying with the wire bar of 0.1mm of wire sizes, and the film with a thickness of about 0.04 micrometers was formed (since measurement thickness was very thin, thickness created the graph which shows the relation between the concentration of the resin in primary coating liquid, and the thickness of the film which should be formed, and read it in the graph.). After applying the transparent electric conduction ink (DXmade from northeast-ized ** - 101) which made the organic solvent distribute ITO superfines of 0.03 micrometers of mean particle diameters with the wire bar of 0.075mm of wire sizes, it was dried on this film, and the transparent conductive layer of 2.0 micrometers of thickness was formed in it. This was continuously heated for 10 minutes 650 degrees C among nitrogen gas for 30 minutes 650 degrees C among the atmosphere. The transparent conductivity substrate was obtained after this using the same material as an example 16, conditions, and the procedure. It was as a result being shown in Table 5 using the measuring device as the case of an example 1 with same the light transmittance, haze value, and surface electrical resistance.

[0050] Except for the point which does not form an example of comparison 2 primary coating layer, the transparent conductivity substrate was obtained using the same material as an example 16, conditions, and the procedure. It was as a result being shown in Table 5 using the measuring device as the case of an example 1 with same the light transmittance, haze value, and surface electrical resistance.

[0051] Except for the point which does not form an example of comparison 3 primary coating layer, the transparent conductivity substrate was obtained using the same material as an example 17, conditions, and the procedure. It was as a result being shown in Table 5 using the measuring device as the case of an example 1 with same the light transmittance, haze value, and surface electrical resistance.

[0052] After applying to the low alkali glass (75mmx75mmx1mm thickness) as a base material the primary coating liquid 4 shown in example of comparison 4 table 4 with the wire bar of 0.1mm of wire sizes, it was dried, and the film with a thickness of 0.4 micrometers was formed. After applying the transparent electric conduction ink (DXmade from northeast-ized ** - 101) which made the organic solvent distribute ITO superfines of 0.03 micrometers of mean particle diameters with the wire bar of 0.075mm of wire sizes, it was dried on this film, and the transparent conductive layer of about 1.5 micrometers of thickness was formed in it. When this is calcinated for 30 minutes 650 degrees C among the atmosphere, the transparent conductive layer has exfoliated altogether from the base material.

[0053] Table 4 (composition of primary coating liquid and overcoat liquid)

種 類	組 成	重量%
一次コーティング液 1	ITO超微粉 (住友金属鉱山 (株) 製UFP-HX)	6.3
	シアノレジン (信越化学工業 (株) 製CR-S)	6.3
	シクロヘキサン	87.4
一次コーティング液 2	ITO超微粉 (住友金属鉱山 (株) 製UFP-HX)	5.0
	アクリル樹脂	5.0
	イソホロン	90.0
一次コーティング液 3	シアノレジン (信越化学工業 (株) 製CR-S)	1.0
	シクロヘキサン	99.0
一次コーティング液 4	シアノレジン (信越化学工業 (株) 製CR-S)	10.0
	シクロヘキサン	90.0
オーバーコート液 5	紫外線硬化性樹脂 (広栄化学工業 (株) 製コーエイハードM-101)	60.0
	メチルエチルケトン	40.0
オーバーコート液 6	紫外線硬化性樹脂 (広栄化学工業 (株) 製コーエイハードT-102改1)	60.0
	メチルエチルケトン	40.0

[0054] Table 5 (paint film physical properties of the transparent electric conduction film obtained with the printing replica method)

	一次コーティング層	オーバーコート層	導電層の厚さ μm	塗 膜 物 性				転写状況	備考
				表面抵抗 (Ω/\square)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	光透過率 (%)	ヘーズ値 (%)		
実施例 16	一次コーティング液 1	オーバーコート液 5	2.2	42	9.2×10^{-3}	85.6	3.1	良好	
実施例 17	一次コーティング液 1	オーバーコート液 6	2.2	38	8.4×10^{-3}	85.6	2.8	良好	
実施例 18	一次コーティング液 2	オーバーコート液 5	2.1	45	9.5×10^{-3}	85.8	2.9	良好	
実施例 19	一次コーティング液 3	オーバーコート液 5	2.0	30	6.0×10^{-3}	85.7	3.0	良好	
比較例 2	ナシ	オーバーコート液 5						部分的に転写されない。	
比較例 3	ナシ	オーバーコート液 6						不可	
比較例 4	一次コーティング液 4								焼成時 ITO 膜剥離

[0055]

[Effect of the Invention] According to this invention, by print processes, the transparent conductivity substrate which has the low resistance about [which was not acquired] 30ohms / ** and the outstanding optical property can be offered like ****. Moreover, since the smoothness of a transparent electric conduction film also improves remarkably, the transparent conductivity substrate also suitable for the use of which surface smooth nature is required can be obtained like liquid crystal equipment etc.

[Translation done.]